

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/12393 A1

(51) 国際特許分類: C08L 51/04, C08K
5/521, C08L 85/02, 67/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06740

(22) 国際出願日: 2001 年 8 月 6 日 (06.08.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-239482 2000 年 8 月 8 日 (08.08.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

緑区池上台1-82-G305 Aichi (JP). 小山雅史 (KOYAMA, Masafumi) [JP/JP]; 〒458-0044 愛知県名古屋市緑区池上台2-1-D302 Aichi (JP). 山内幸二 (YAMAUCHI, Koji) [JP/US]; 24060 バージニア州 ブラックスバーグ 13500 コッパークロフトラン APT E Virginia (US).

(74) 代理人: 岩見知典 (IWAMI, Tomonori); 〒279-8555 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株式会社 知的財産部内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本英樹 (MAT-SUMOTO, Hideki) [JP/JP]; 〒458-0044 愛知県名古屋市

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION, MOLDINGS THEREOF AND FLAME RETARDANT

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物、その成形品およびその難燃剤

(57) Abstract: A flame-retardant resin composition comprising 100 parts by weight of a rubber reinforced polystyrene resin, 0.1 to 20 parts by weight of an epoxidized phenolic resin, and 1 to 30 parts by weight of an aromatic phosphate is not impaired in the mechanical characteristics inherent in thermoplastic resin and has excellent flame retardance and light resistance.

(57) 要約:

ゴム強化ポリスチレン系樹脂 100 重量部に対して、エポキシ基変性フェノール系樹脂 0.1 ~ 20 重量部、及び芳香族ホスフェート 1 ~ 30 重量部を含有してなる難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂の機械的特性を損なうことなく、優れた難燃性、耐光性を有する。

WO 02/12393 A1

1
明細書

難燃性樹脂組成物、その成形品およびその難燃剤

技術分野

本発明は熱可塑性樹脂本来の優れた機械的特性（耐衝撃性、耐熱性）を損なうことなく難燃性、耐光性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

従来、熱可塑性樹脂はすぐれた機械的性質、成形加工性、電気絶縁性によって家庭電気機器、OA機器、自動車などの各部品を始めとする広範な分野で使用されている。しかしながら、用途によっては安全性の問題で、難燃性が必要になり、この難燃化に関し種々の技術が提案されてきた。

一般的には、難燃化効率の高い臭素化合物などのハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンを樹脂に配合して難燃化する方法が採用されている。しかしながら、この方法は燃焼の際の発煙量が多い等の問題点を有している。

そこで、近年これらのハロゲン系難燃剤の欠点を克服するためにハロゲンを全く含まない難燃性樹脂が強く望まれるようになった。

非ハロゲン系難燃剤として、燐系難燃剤があり、代表的なものとして燐酸エステルが従来からよく使用されている。例えば熱可塑性樹脂にポリホスフェートを添加する方法（特開昭59-24736号公報）、ゴム強化スチレンに特定構造を有する燐酸エステルを添加する方法（特開平11-140270号公報）、スチレン系樹脂に液状燐酸エステルを添加する方法（特開平11-5869号公報）などがすでに開示されている。

しかしながら、スチレン系樹脂に代表されるような本来的に燃え易い熱可塑性樹脂の場合、燐酸エステルでの難燃化効果が極めて低く、上記特開昭59-24736号公報、特開平11-140270、特開平11-5869号公報記載の方法で得られる組成物においては、熱可塑性樹脂に難燃性を付与するためには、燐酸エステルを多量に配合しなければならず、そのため機械特性が低下するばかり

りか、燐酸エステルがブリードアウトしたり、成形時に金型汚染が発生するといった問題点や成形時にガスが発生するという問題点を有していた。

上記問題点を解決する方法として、ヒドロキシル基含有燐酸エステルを使用する方法が、特開平 5-247315 号公報に開示されている。

しかしながら、ヒドロキシル基含有燐酸エステルもまた、難燃化効果が極めて低く、上記問題点を解決することは困難であった。

燐酸エステルでは難燃化効果が低いため、難燃性を向上させるために、我々は燐酸エステルに、さらに難燃助剤としてメラミンシアヌール酸塩を用いることで、難燃性が向上することを見いだしたが、熱可塑性樹脂本来の機械的特性、耐衝撃性および成形加工性が損なわれるという問題点を解決することができなかった。

またさらに難燃性を向上させるために、ヒドロキシル基含有燐酸エステルに炭化層形成ポリマーとして、ノボラックフェノール樹脂、さらにトリアジン骨格を含有する化合物を添加する方法が特開平 7-70448 号公報に開示されている。

この技術もまた、熱可塑性樹脂本来の機械的特性、耐衝撃性および成形加工性が損なわれるという問題点を解決できるものではなかった。さらにフェノール樹脂は耐光性に極めて劣る材料であるため、得られる樹脂組成物の耐光性が低下するという問題点も有していた。

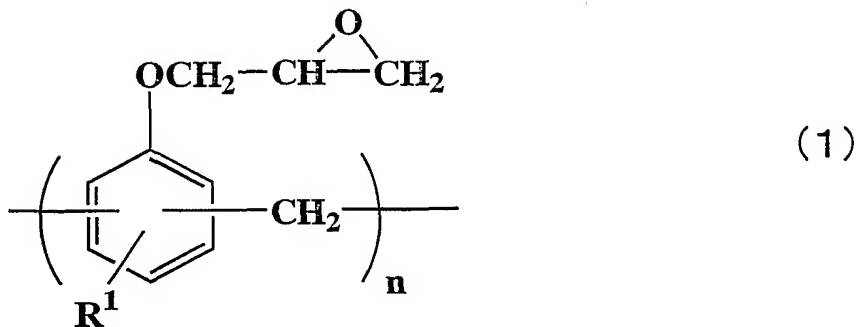
本発明はかかる問題点を解決し、熱可塑性樹脂に高度な難燃性を付与すると同時に、機械特性、耐熱性が良好で、とりわけ耐光性に優れる難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

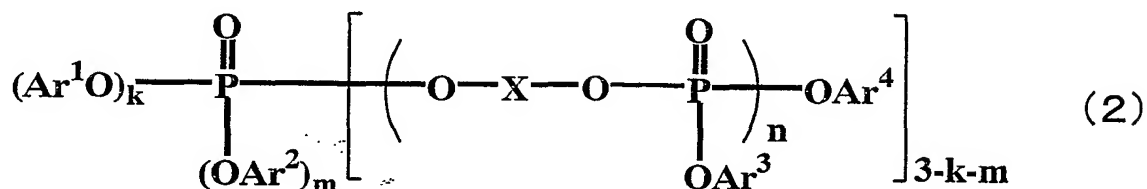
本発明は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に燐系難燃剤とともに、特定の変性フェノール系樹脂を配合することにより、優れた難燃性が付与でき、さらに、耐光性が改善され、かつ機械特性、耐衝撃性、耐熱性に優れることを見い出したものである。

すなわち本発明の第 1 の発明は、(A) ゴム強化ポリスチレン系樹脂 100 重量部に対して、(B) 下記一般式 (1) で表されるエポキシ基変性フェノール系樹脂 0.1 ~ 20 重量部、及び、(C) 下記一般式 (2) で表される芳香族ホス

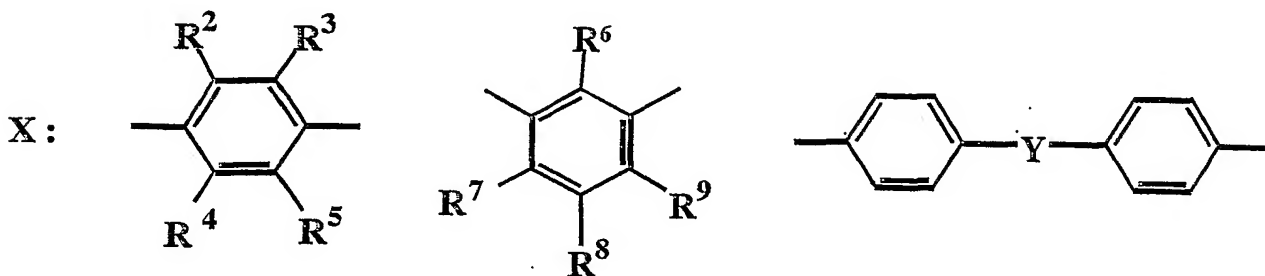
フェート 1 ～ 3 0 重量部を含有してなる難燃性樹脂組成物、およびそれからなる成形品である。



(上記式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表す。 n は 3 以上の整数であり、化合物は n の異なる化合物の混合物でもよい。)



(上記式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、 n は 0 以上の整数であり、異なる n の混合物でもよい。また k 、 m はそれぞれ 0 以上 2 以下の整数であり、かつ $(k+m)$ は 0 以上 2 以下の整数である。また、 X は、



のいずれかであり、ここで、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^9$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表し、 Y は直接結合、 O 、 S 、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2 、 CHPh を表し、 Ph はフェニル基を表す。)

また本発明の第2の発明は、(D) ポリ⁴エステル樹脂、(B) 上記一般式(1)で表される変性フェノール系樹脂および(C) 上記一般式(2)で表される芳香族ホスフェートからなる難燃剤である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の樹脂組成物について具体的に説明する。

本発明のゴム強化スチレン系樹脂(A)とは、ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル単量体および必要に応じこれと共重合可能なビニル単量体を加えた単量体混合物を、公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合に供することにより得られる樹脂である。

このようなゴム強化スチレン系樹脂の具体例としては、例えば、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、およびAES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)などが挙げられる。

そして、このようなゴム強化スチレン系樹脂としては、スチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体にグラフトした構造をとったものと、スチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体に非グラフトした構造をとったものを含むものである。

具体的には、ゴム質重合体5~80重量部に対し、芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物95~20重量部をグラフト重合して得られる(A1)グラフト(共)重合体5~100重量%と、芳香族ビニル系単量体を20重量%以上含有する単量体または単量体混合物を重合して得られる(A2)ビニル系(共)重合体0~95重量%とからなるものが好適である。

上記ゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものが好適であり、ジエン系ゴムが好ましく用いられる。具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴム、ポリイソプレン、およびエチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体などが挙げられる。なかでもポリ

ブタジエンまたはブタジエン共重合体の使用が好ましい。

ゴム質重合体のゴム粒子径は特に制限されないが、ゴム粒子の重量平均粒子径が $0.15 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、特に $0.2 \sim 0.55 \mu\text{m}$ である場合が、耐衝撃性にすぐれることから好ましい。中でも重量平均粒子径 $0.20 \sim 0.25 \mu\text{m}$ のものと、 $0.50 \sim 0.65 \mu\text{m}$ のものとを重量比 $90:10 \sim 60:40$ で混合したものが、耐衝撃性および薄肉成形品の落錘衝撃が著しくすぐれることから好ましい。

なお、ゴム粒子の平均重量粒子径は、「Rubber Age Vol. 88, p. 484~490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Bid dison」に記載のアルギン酸ナトリウム法（アルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合と、アルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率とより累積重量分率50%の粒子径を求める）により測定することができる。

芳香族ビニル系単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*o*-エチルスチレンおよび*p*-*t*-ブチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンの使用が好ましい。

芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上を目的とする場合にはシアン化ビニル系単量体が、また靱性および色調の向上を目的とする場合には（メタ）アクリル酸エステル系単量体が、それぞれ好ましく用いられる。

シアン化ビニル系単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましく用いられる。

（メタ）アクリル酸エステル系単量体の具体例としては、アクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

また、必要に応じて他のビニル系単量体、例えばマレイミド、*N*-メチルマレイミド、および*N*-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを使用することもできる。

上記の（A1）グラフト（共）重合体において用いる単量体または単量体混合

物は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、芳香族ビニル系単量体が20重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上である。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、樹脂組成物の成形加工性の観点から、60重量%以下であることが好ましく、特に50重量%以下が好ましく用いられる。また（メタ）アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性および耐衝撃性の観点から、80重量%以下であることが好ましく、特に75重量%以下が好ましく用いられる。単量体また単量体混合物における芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体および（メタ）アクリル酸エステル系単量体の配合量の総和は、95～20重量%であることが好ましく、さらに好ましくは90～30重量%である。

（A1）グラフト（共）重合体を得る際のゴム質重合体と単量体混合物との配合割合は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、全グラフト共重合体100重量部中に、ゴム質重合体が5重量部以上であることが好ましく、より好ましくは10重量部以上である。また、樹脂組成物の耐衝撃性および成形品の外観の観点からは、80重量部以下であることが好ましく、より好ましくは70重量部以下である。また、単量体または単量体混合物の配合割合は、95重量部以下、好ましくは90重量部以下、あるいは20重量部以上、好ましくは30重量部以上である。

（A1）グラフト（共）重合体は、公知の重合法で得ることができる。例えば、ゴム質重合体ラテックスの存在下に単量体および連鎖移動剤の混合物と乳化剤に溶解したラジカル発生剤の溶液を連続的に重合容器に供給して乳化重合する方法などによって得ることができる。

（A1）グラフト（共）重合体は、通常、ゴム質重合体に単量体または単量体混合物がグラフトした構造をとったグラフト共重合体の他に、グラフトしていない（共）重合体を含有している。グラフト（共）重合体のグラフト率は特に制限がないが、耐衝撃性および光沢が均衡してすぐれる樹脂組成物を得るためには、20～80重量%、特に25～50重量%の範囲であることが好ましい。ここで、グラフト率は次式により算出される値である。

$$\text{グラフト率 (\%)} = \left[\frac{\text{＜ゴム質重合体にグラフト重合したビニル系共重合体量＞}}{\text{＜グラフト共重合体のゴム含有量＞}} \right] \times 100$$

グラフトしていない（共）重合体の特性は特に制限されないが、メチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ （30℃で測定）が、0.25～0.6 dl/g、特に0.25～0.5 dl/gの範囲であることが、すぐれた耐衝撃性の樹脂組成物を得るために好ましい条件である。

（A2）ビニル系（共）重合体とは芳香族ビニル系単量体を必須とする共重合体である。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、ビニルトルエンおよび o -エチルスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましく使用される。これらは1種または2種以上を用いることができる。

芳香族ビニル系単量体以外の単量体としては、一層の耐衝撃性向上を目的とする場合には、シアン化ビニル系単量体が好ましく用いられる。靱性および色調の向上を目的とする場合には、（メタ）アクリル酸エステル系単量体が好ましく用いられる。

シアン化ビニル系単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましく使用される。（メタ）アクリル酸エステル系単量体の具体例としては、アクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、 i -ブチルによるエステル化物などが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましく使用される。

また、必要に応じて使用されるこれらと共重合可能な他のビニル系単量体としては、マレイミド、 N -メチルマレイミドおよび N -フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体が挙げられる。

本発明において、該マレイミド系単量体を共重合したビニル系（共）重合体（A2）を添加することにより、樹脂組成物の耐熱性の向上が可能となり、さらに難燃性も特異的に向上するため、好ましく使用することができる。

（A2）ビニル系（共）重合体の構成成分である芳香族ビニル系単量体の割合は、樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、全単量体に対し20重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上の範囲である。シアン化ビニル系単量体を混合する場合には、耐衝撃性、流動性の観点から、60重量%以下が好ましく、さ

らに好ましくは50重量%以下の範囲である。また、(メタ)アクリル酸エステル系単量体を混合する場合には、靱性、耐衝撃性の観点から、80重量%以下が好ましく、さらに好ましくは75重量%以下の範囲である。更に、これらと共重合可能な他のビニル系単量体を混合する場合には、60重量%以下が好ましく、特に50重量%以下の範囲が好ましい。

(A2) ビニル系(共)重合体の特性には制限はないが、メチルエチルケトン溶媒を用いて、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.4~0.65 dl/g、特に0.45~0.55 dl/gの範囲のものが、またN,N-ジメチルホルムアミド溶媒を用いて、30℃で測定した場合には、0.35~0.85 dl/g、特に0.45~0.7 dl/gの範囲のものが、すぐれた耐衝撃性および成形加工性を有する樹脂組成物が得られることから好ましい。

(A-2) ビニル系(共)重合体の製造法には特に制限がなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法および溶液-塊状重合法など通常の方法を用いることができる。

また、本発明においては、必要に応じてカルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基およびオキサゾリン基から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する変性ビニル系重合体(以下、変性ビニル系重合体と略称する。)を用いることもできる。

この変性ビニル系重合体としては、一種または二種以上のビニル系単量体を重合または共重合して得られる構造を有し、かつ分子中にカルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基およびオキサゾリン基から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する重合体である。これらの官能基を含有する化合物の含有量については制限されないが、特に変性ビニル系重合体100重量%当たり0.01~20重量%の範囲であることが好ましい。

変性ビニル系重合体中にカルボキシル基を導入する方法には特に制限はないが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、無水マレイン酸、フタル酸およびイタコン酸などのカルボキシル基または無水カルボキシル基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法、 γ , γ' -アゾビス(γ -シアノバレイン酸)、 α , α' -アゾビス(α -シアノエ

チル) - p - 安息香酸および過酸化サクシン酸⁹などのカルボキシル基を有する重合発生剤および／またはチオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、 β -メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプト-イソ酪酸および2, 3または4-メルカプト安息香酸などのカルボキシル基を有する重合度調節剤を用いて、所定のビニル系単量体を(共)重合する方法、およびメタクリル酸メチルやアクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体と芳香族ビニル系単量体、必要に応じてシアン化ビニル系単量体との共重合体をアルカリによってケン化する方法などを用いることができる。

上記ヒドロキシル基を導入する方法についても特に制限はないが、例えばアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、メタクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、メタクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、シス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、トランス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、1, 4-ジヒドロキシ-2-ブテンなどのヒドロキシル基を有するビニル系単量体を、所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

上記エポキシ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテルおよびp-グリシジルスチレンなどのエポキシ基を有するビニル系単量体を、所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

中でもメタクリル酸グリシジルを共重合し、エポキシ基を導入したビニル系(共)重合体(A-2)を使用した場合、本発明の樹脂組成物の難燃性、衝撃強度の向上が可能となる。

上記アミノ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えばアクリルア

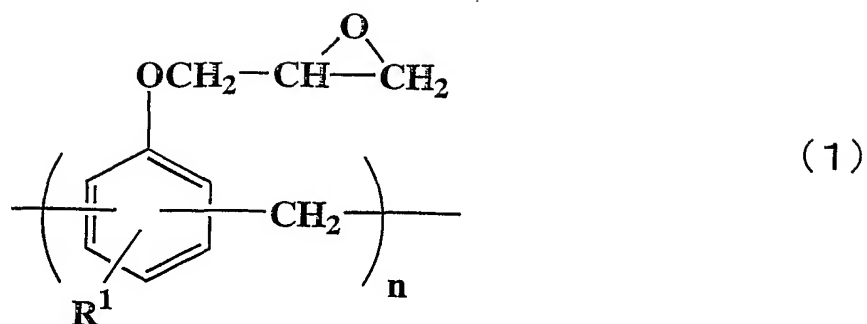
ミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレンなどのアミノ基およびその誘導体を有するビニル系単量体を、所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

上記オキサゾリン基を導入する方法についても特に制限はないが、例えば2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンおよび2-スチリル-オキサゾリンなどのオキサゾリン基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

この変性ビニル系重合体の特性には制限はないがメチルエチルケトン溶媒を用いて、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.2~0.65 dl/g、特に0.35~0.6 dl/gの範囲のものが、またN,N-ジメチルホルムアミド溶媒を用いて、30℃で測定した場合には、0.3~0.9 dl/g、特に0.4~0.75 dl/gの範囲のものが、すぐれた難燃性、耐衝撃性、成形加工性の樹脂組成物が得られることから好ましい。

さらにゴム強化ポリスチレン系樹脂を用いた本発明の難燃性樹脂組成物中のゴム質重合体の含有量が5~25重量%、特に10~20重量%であることが好ましい。ゴム質重合体の含有量が5重量%未満の場合は衝撃強度が十分でなく、25重量%を越える場合は難燃性が顕著に低下するため好ましくない。

本発明に使用される(B)エポキシ変性フェノール系樹脂とは、下記一般式(1)で表されるものである。



(上記式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～5のアルキル基を表す。 n は3以上の整数であり、化合物は n の異なる化合物の混合物でもよい。)

前記式(1)に示すエポキシ変性フェノール系樹脂を製造する方法については、特に制限はないが、例えばノボラック型、レゾール型および熱反応型のフェノール系樹脂とエピハロヒドリン等を塩基性触媒下で反応させて製造する方法等が挙げられる。

フェノール系樹脂としては特に限定するものではなくノボラック型、レゾール型および熱反応型の市販されているものなどを用いることができるが、ノボラック型が難燃性、流動性の面で好ましく使用することができる。ノボラック型フェノール樹脂の製造方法としては、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:0.7～1:0.9となるような比率で反応槽に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後、加熱し、所定の時間還流反応を行う。生成した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができる。これらの樹脂あるいは複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は単独あるいは2種以上用いることができる。

ここで、フェノール類とはフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、チモール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*tert*-ブチルカテコール、カテコール、イソオイゲノール、*o*-メトキシフェノール、4,4'-ジヒドロキシフェニル-2,2-プロパン、サルチル酸イソアミル、サルチル酸ベンジル、サルチル酸メチル、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール等が挙げられる。これらのフェノール類は一種または二種以上用いることが

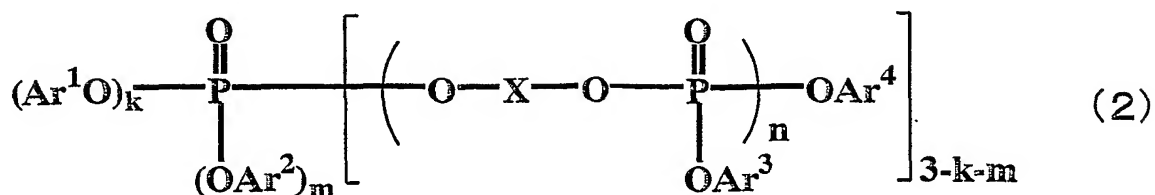
できる。一方、アルデヒド類とはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、トリオキサン等が挙げられる。これらのアルデヒド類は必要に応じて1種または2種以上用いることができる。

エポキシ変性フェノール系樹脂の分子量は特に限定されないが、好ましくは数平均分子量で200～2,000であり、特に400～1,500の範囲のものが機械的物性、流動性、経済性に優れ好ましい。なおエポキシ変性フェノール系樹脂はテトラヒドラフラン溶液、ポリスチレン標準サンプルを使用することによりゲルパーミエションクロマトグラフィ法で測定できる。

上記の変性フェノール系樹脂は必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。その形状については特に制限されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状などいずれも使用できる。

(B) エポキシ変性フェノール系樹脂の添加量は、ゴム強化スチレン系樹脂(A) 100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは1～15重量部、さらに好ましくは2～10重量部である。(B) エポキシ変性フェノール系樹脂の添加量が0.1重量部未満の場合は高度な難燃性付与効果が見られない。また20重量部を越える場合は耐衝撃性の低下や成形品の表面外観を損なう。

本発明に使用される(C) 芳香族ホスフェートとは、下記一般式(2)で表されるものである。



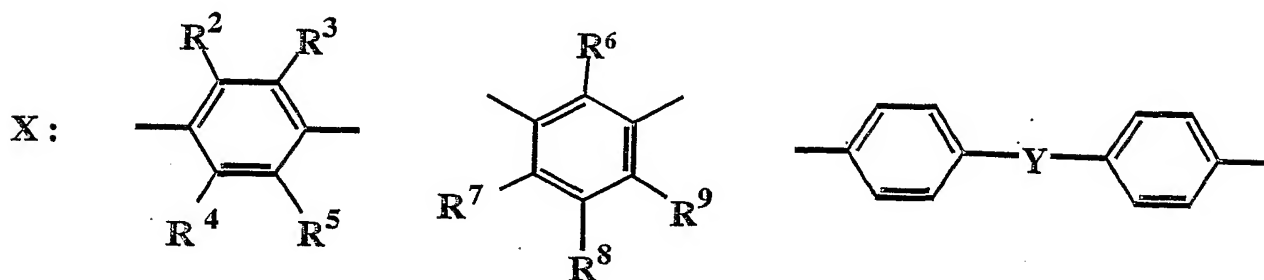
まず上記式(2)で表される難燃剤の構造について説明する。

上記式(2)中、nは0以上の整数であり、異なるnの混合物でもよい。またk、mは、それぞれ0以上2以下の整数であり、かつ(k+m)は、0以上2以下の整数であるが、好ましくはk、mはそれぞれ0以上1以下の整数、特に好ましくはk、mはそれぞれ1である。

またAr¹、Ar²、Ar³、Ar⁴は同一または相異なるフェニル基あるいはハ

ロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

またXは、



のいずれかであり、ここで、 $R^2 \sim R^9$ は同一または相異なる水素または炭素数1～5のアルキル基を表す。ここで炭素数1～5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。またYは直接結合、O、S、 SO_2 、C(CH_3)₂、 CH_2 、 $CHPh$ を表し、Phはフェニル基を表す。

上記芳香族ホスフェートの使用量は熱可塑性樹脂(A) 100重量部に対して、1～30重量部、好ましくは2～20重量部である。

また、本発明の難燃性樹脂組成物はさらに(D) ポリエステル樹脂を添加すると、より高度な難燃性付与が可能となる。

本発明に使用できるポリエステル樹脂(D)としては、実質的に、ジカルボン酸とグリコールの重縮合物、環状ラク톤の開環重合物、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とグリコールの重縮合物などが挙げられる。

ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シュウ酸、アジピン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸あるいはこれらのメチルエステルなどを、グリコールとしてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオ

ール、¹⁴ 1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAなどが挙げられる。

具体的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート樹脂およびポリエチレンテレフタレート/ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂などの共重合体や混合物を挙げることができる。特に本発明に好適なポリエステル樹脂としてはポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート/ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂から選ばれる1種または2種以上を挙げることができ、より好ましくはポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、ポリエチレンテレフタレート/ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート共重合体である。中でも衝撃強度、難燃性の面からポリエチレンテレフタレート/ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート共重合体が好ましく使用できる。

このようなポリエステル樹脂の分子量は特に制限はないが、通常フェノール/テトラクロロエタン1:1の混合溶媒を用いて25℃で測定した固有粘度が0.1~3.0を使用することができるが、好ましくは、0.25~2.50、特に好ましくは0.40~2.25である。

上記(D)ポリエステル樹脂の添加量はゴム強化ポリスチレン系樹脂(A)100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは5~90重量部、更に好ましくは10~80重量部である。

また本発明では、(D)ポリエステル樹脂、(B)前記一般式(1)で表されるエポキシ変性フェノール系樹脂および(C)前記一般式(2)で表される芳香族ホスフェートからなる組成物が熱可塑性樹脂、特に(A)ゴム強化ポリスチレ

ン系樹脂の難燃性を特異的に向上させることができることを見出した。

従って、(D) ポリエステル樹脂、(B) 前記一般式(1) で表されるエポキシ変性フェノール系樹脂および(C) 前記一般式(2) で表される芳香族ホスフェートからなる組成物は、熱可塑性樹脂、特に(A) ゴム強化ポリスチレン系樹脂を難燃化させるための難燃剤として有効である。

この難燃剤の好ましい配合量としては、(D) ポリエステル樹脂100重量部に対して、(B) 前記一般式(1) で表されるエポキシ変性フェノール系樹脂1～100重量部、および(C) 前記一般式(2) で表される芳香族ホスフェート1～100重量部である。特に、(D) ポリエステル樹脂100重量部に対して、(B) 前記一般式(1) で表されるエポキシ変性フェノール系樹脂5～80重量部、および(C) 前記一般式(2) で表される芳香族ホスフェート5～50重量部からなる難燃剤が好ましく使用することができる。

また、本難燃剤により難燃化できる熱可塑性樹脂としては、(A) ゴム強化ポリスチレン系樹脂の他に、ポリスチレン樹脂、スチレン／アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、エチレン／プロピレン樹脂、エチレン／1-ブテン樹脂、エチレン／プロピレン／非共役ジエン樹脂、エチレン／アクリル酸エチル樹脂、エチレン／メタクリル酸グリシジル樹脂体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル樹脂、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル樹脂、エチレン／プロピレン-g-無水マレイン酸樹脂、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエーテルエラストマー等のエラストマー、あるいはこれら熱可塑性樹脂の2種以上の混合物が挙げられる。

この場合、(D) ポリエステル樹脂としては、好ましくはポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、ポリエチレンテレフタレート／ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体であり、とりわけポリエチレンテレフタレート／ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体が好ましく使用することができる。

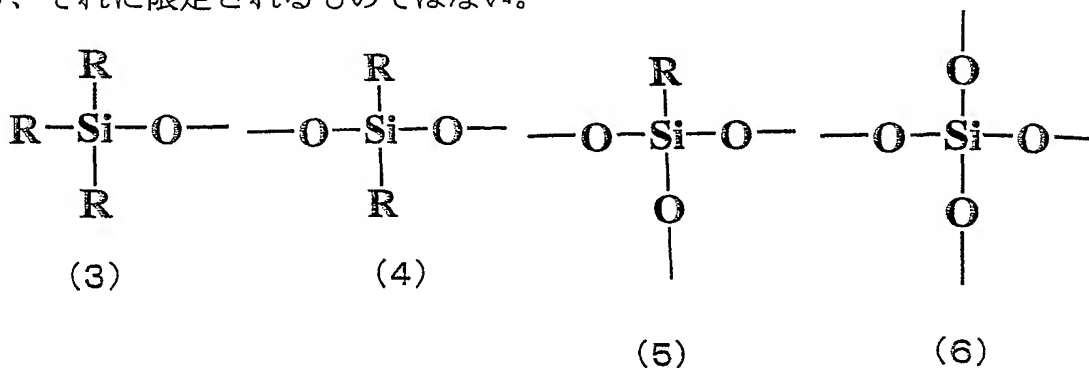
また本発明の難燃性樹脂組成物は、さらにフッ素系樹脂および／またはシリコン系化合物を添加すると、燃焼時の延燃抑制、燃焼時の発熱量の抑制、燃焼時の液滴の落下（ドリップ）抑制、耐熱性向上効果を付与することができる。

そのようなフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、（テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、（テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル）共重合体、（テトラフルオロエチレン／エチレン）共重合体、（ヘキサフルオロプロピレン／プロピレン）共重合体、ポリビニリデンフルオライド、（ビニリデンフルオライド／エチレン）共重合体などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、（テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル）共重合体、（テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、（テトラフルオロエチレン／エチレン）共重合体、ポリビニリデンフルオライドが好ましく、特にポリテトラフルオロエチレン、（テトラフルオロエチレン／エチレン）共重合体が好ましい。

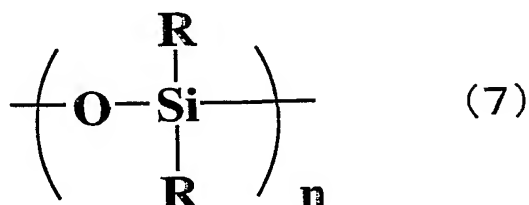
またシリコン系化合物とは、シリコン樹脂および／またはシリコンオイルのことである。

本発明で使用するシリコン樹脂とは、下記一般式（３）～（６）で表される単位およびこれらの混合物から選ばれる化学的に結合されたシロキサン単位

（ここで、Rはそれぞれ飽和または不飽和一価炭化水素基、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、ビニルまたはアリル基から選ばれる基を表す。）からなるポリオルガノシロキサンであり、室温で約２００～３００００センチポイズの粘度のものが好ましいが、上記のシリコン樹脂である限り、それに限定されるものではない。



本発明で¹⁷使用できるシリコーンオイルとは、下記一般式（7）で表されるものである（ここで、Rはアルキル基またはフェニル基を表し、nは1以上の整数である。）。使用するシリコーンオイルは、0.65～100000センチトックスの粘度のものが好ましいが、上記のシリコーンオイルである限り、それに限定されるものではない。



本発明ではシリコーン系化合物として、シリコーン樹脂および／またはシリコーンオイルを使用することができるが、難燃性、耐熱性、耐ブリードアウト特性、耐接点汚染性、湿熱処理後の電気特性低下の面から、シリコーン樹脂が好ましい。

上記フッ素系樹脂および／またはシリコーン系化合物の添加量はゴム強化ポリスチレン系樹脂（A）100重量部に対して、0.01～3重量部、好ましくは0.05～2重量部、更に好ましくは0.1～1重量部である。

さらに本発明の難燃性樹脂組成物は必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウイスカ、ワラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどの充填材などを配合することができる。中でもガラス繊維、炭素繊維、金属繊維が好ましく使用することができ、最も好ましいものとしては炭素繊維が用いられる。これら繊維状充填材の種類は、一般に樹脂の強化用に用いられているものならば特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。

なお、本発明に使用する上記の繊維状、粉状、粒状あるいは板状充填剤はその表面を公知のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。

また、ガラス繊維、炭素繊維はエチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性

樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

さらに本発明の難燃性樹脂組成物に対して本発明の目的を損なわない範囲でヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤や熱安定剤、紫外線吸収剤（例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステラアマイドおよびエチレンワックスなど）、着色防止剤（亜リン酸塩、次亜リン酸塩など）、核剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、および染料・顔料を含む着色剤（硫化カドミウム、フタロシアニン、酸化チタンなど）などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。

また本発明の難燃性樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。例えば、ゴム強化スチレン系樹脂（A）、変性フェノール系樹脂（B）、芳香族ホスフェート（C）およびその他の必要な添加剤を予備混合してまたはせずに押出機などに供給して、150℃～350℃の温度範囲において十分溶融混練することにより調製される。この場合例えば”ユニメルト”タイプのスクリューを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機およびニーダタイプの混練機などを用いることができ、特にアスペクト比をコントロールすることから、スクリューにニーディングエレメントを数個挿入あるいは未挿入にすることにより使用することが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は難燃性だけでなく、機械特性、耐熱性、滞留安定性さらに成形加工性にも優れ、溶融成形可能であるため押出成形、射出成形、プレス成形などが可能であり、フィルム、管、ロッドや希望する任意の形状と大きさを持った成形品に成形し使用することができる。さらに難燃性を活かして電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類など種々の用途に用いることができる。

例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モータ

一、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶、FDD
キャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、
コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ
部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、
オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明
部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部
品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、
電話機関連部品、ファクシミリ関連部品複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレ
ス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイ
プライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計など
に代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタ
ネーターコネクター、ICレギュレーター、排気ガスバルブなどの各種バルブ、
燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、イ
ンテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレター
メインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、
油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサ
ー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、エアコン用
サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモ
ーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワ
イパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スター
ターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズ
ル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネ
クター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ラン
プソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレ
ノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、パソコン、プリン
ター、ディスプレイ、CRTディスプレイ、ファックス、コピー、ワープロ、ノ
ートパソコン、携帯電話、PHS、DVDドライブ、PDドライブ、フロッピー
ディスクドライブなどの記憶装置のハウジング、シャーシ、リレー、スイッチ、
ケース部材、トランス部材、コイルボビンなどの電気・電子機器部品、自動車部

品、機械部品、その他各種用途に有用である。

実施例

本発明をさらに具体的に説明するために、以下、実施例および比較例を挙げて説明する。なお、実施例中の部数および％はそれぞれ重量部および重量％を示す。

〔参考例 1〕 (A) ゴム強化ポリスチレン系樹脂

<A-1>グラフト (共) 重合体

以下にグラフト共重合体の調製方法を示す。なおグラフト率は次の方法で求めたものである。グラフト共重合体の所定量 (m) にアセトンを加え 4 時間還流した。この溶液を 8000 rpm (遠心力 10,000 G (約 $100 \times 10^3 \text{ m/s}^2$)) 30 分遠心分離後、不溶分を濾過した。この不溶分を 70℃で 5 時間減圧乾燥し、重量 (n) を測定した。

$$\text{グラフト率} = \{ [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \} \times 100$$

ここで L はグラフト共重合体のゴム含有率を意味する。

ポリブタジエンラテックス (平均ゴム粒子径 0.3 μm、ゲル含率 85%) 60 部 (固形分換算) の存在下でスチレン 70%、アクリロニトリル 30% からなる単量体混合物 40 部を加えて乳化重合した。得られたグラフト共重合体 <A-1> は硫酸で凝固した後、乾燥してパウダー状として得た。

得られたグラフト共重合体のグラフト率は 36% であり、スチレン構造単位 70% およびアクリロニトリル 30% からなる非グラフト性の共重合体を 18.1% 含有するものであった。またメチルエチルケトン可溶分の極限粘度は 0.34 dl/g であった。

<A-2> ビニル系共重合体の調製

<A-2-1>

スチレン 70%、アクリロニトリル 30% からなる単量体混合物を懸濁重合してビニル系共重合体 <A-2-1> を調製した。得られたビニル系共重合体 <A-2-1> はメチルエチルケトン可溶分の極限粘度は 0.53 dl/g であった。

<A-2-2>

スチレン 69.7%、アクリロニトリル 30%、グリシジルメタクリレート 0.

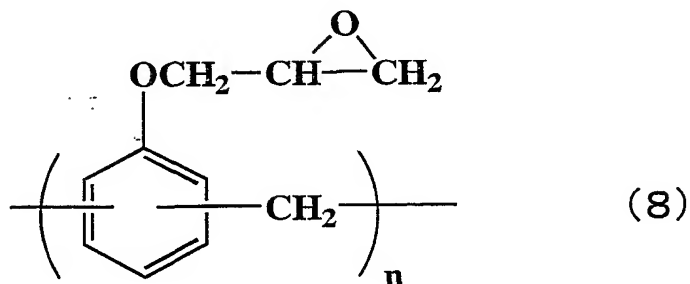
3%からなる単量体混合物を懸濁重合して²¹ビニル系共重合体<A-2-2>を調製した。得られたビニル系共重合体<A-2-2>はメチルエチルケトン可溶分の極限粘度は0.54 dl/gであった。

<A-2-3>

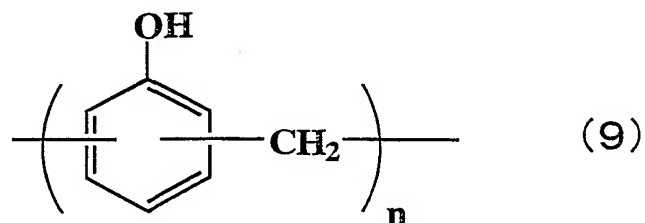
スチレン51%、アクリロニトリル9%、N-フェニルマレイミド40%からなる単量体混合物をシクロヘキサノン溶媒中で溶液重合してビニル系共重合体<A-2-3>を調製した。得られたビニル系共重合体<A-2-3>はメチルエチルケトン可溶分の極限粘度は0.59 dl/gであった。

[参考例2] 変性フェノール系樹脂

<B-1>下記式(8)で表されるグリシジル基変性ノボラックフェノール樹脂“EPPN-201-H”(日本化薬社製)を使用した。



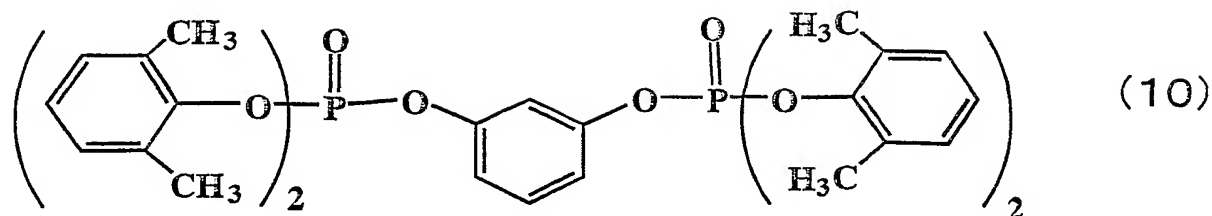
<B-2>比較例として、下記式(9)で表される変性していないノボラックフェノール樹脂である“スミライトレジン PR53195”(住友デュレス社製)を使用した。



[参考例3] (C) 芳香族ホスフェート

<C-1>下記式(10)で表される芳香族ビスホスフェート“PX-200”

(大八化学社製)を使用した。



〔参考例4〕 (D) ポリエステル樹脂

＜D-1＞ポリエチレンテレフタレート樹脂

固有粘度が0.65 (25℃、フェノール／テトラクロロエタンの1：1の混合溶媒) のポリエチレンテレフタレート樹脂を使用した。

＜D-2＞ポリエチレンテレフタレート／ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体 (PET／PCT共重合体)

“イースターGN071” (イーストマン社製) を使用した。

＜D-3＞ポリブチレンテレフタレート樹脂

“東レPBT1100S” (東レ社製) を使用した。

〔参考例5〕 (E) その他熱可塑性樹脂

＜E-1＞ポリカーボネート樹脂 (PC)

”ユーピロンS3000” (三菱エンジニアプラスチック社製) を使用した。

＜E-2＞ポリアミド6樹脂 (PA6)

”アミランCM1017” (東レ社製) を使用した。

〔実施例1～11、比較例1～9〕

参考例で調製したゴム強化ポリスチレン系樹脂 (A)、エポキシ変性フェノール系樹脂 (B)、芳香族ホスフェート (C) およびその他の必要な添加剤を表に示した配合比で混合し、ベント付き30mmφ2軸押出機 (池貝鉄工社製、PCM-30) を使用し、220～270℃で熔融混練、押出しを行うことによって、ペレット状のポリマを製造した。次いで射出成形機 (住友重機社製、プロマット

40/25)により、射出圧を下限圧+1MPaでそれぞれの試験片を成形し、次の条件で物性を測定した。

(1) 難燃性：射出成形により得た1.6mm厚みの難燃性評価用試験片についてUL94に定められている評価基準に従い、5本の試験片について難燃性を評価した。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。

(2) 耐衝撃性：ASTM D256-56Aに従い耐衝撃性を評価した。

(3) 耐熱性：ASTM D648（荷重：1.82MPa）に従い耐熱性を評価した。

(4) 耐光性：キセノン耐光試験機Ci35W型（アトラス社製）を用いて、55℃、0.7W/m²、フィルター（内側：石英、外側：ソーダライム）の条件で100時間照射した。照射前後の色相を色相差計（スガ試験機社製）にて測定し、 ΔE^* （照射後の ΔE^* －照射前の ΔE^* ）を求めた。この ΔE^* が小さいほど耐光性に優れることを示す。

各サンプルの難燃性、耐衝撃性、耐熱性および耐光性の測定結果を表1および表2にまとめて示す。

表 1

	(A) ゴム強化スチレン系樹脂				(B) ポキシ変性 7Eノール系樹脂		(C) 芳香族 ホスフェート		(D) ポリエステル 樹脂		ゴム質 重合体 含量 (%)	難燃性 (1.6mm)		耐衝 撃性 (J/m)	耐熱性 (℃)	耐光性 ΔΔE*
	＜A-1＞	＜A-2-1＞	＜A-2-2＞	＜A-2-3＞	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部		判定	燃焼 時間 (秒)			
実施例1	25	75			＜B-1＞	1	＜C-1＞	10			13.5	V-2	99	120	85	2.1
実施例2	25	60	15		＜B-1＞	1	＜C-1＞	10			13.5	V-2	77	180	85	1.8
実施例3	50	50			＜B-1＞	1	＜C-1＞	10			27.0	V-2	140	198	78	1.8
実施例4	40	60			＜B-1＞	10	＜C-1＞	20		60	12.6	V-0	35	95	78	1.8
実施例5	40	60			＜B-1＞	10	＜C-1＞	20		60	12.6	V-0	29	120	77	1.9
実施例6	40	60			＜B-1＞	10	＜C-1＞	20		60	12.6	V-1	75	92	76	2.0
実施例7	40		60		＜B-1＞	10	＜C-1＞	20		60	12.6	V-0	20	150	77	2.0
実施例8	40		35	15	＜B-1＞	10	＜C-1＞	20		60	12.6	V-0	15	125	80	2.0
実施例9	80	20			＜B-1＞	10	＜C-1＞	20		60	25.3	V-1	130	183	73	3.2
比較例1	25	75					＜C-1＞	10			13.5	HB	＞150	120	85	2.1
比較例2	25	75					＜C-1＞	20			12.5	HB	＞150	65	75	1.8
比較例3	25	75			＜B-2＞	1	＜C-1＞	10			13.5	V-2	130	92	85	＞15
比較例4	40	60					＜C-1＞	20		60	13.3	HB	＞150	97	78	2.0
比較例5	40	60					＜C-1＞	20		60	13.3	HB	＞150	130	78	2.0
比較例6	40	60					＜C-1＞	20		60	13.3	HB	＞150	95	76	2.1
比較例7	40		60				＜C-1＞	20		60	13.3	HB	＞150	150	77	2.0
比較例8	40		35	25			＜C-1＞	20		60	13.3	HB	＞150	125	80	2.0
比較例9	40	60			＜B-2＞	10	＜C-1＞	20		60	12.6	V-2	82	100	75	＞15

実施例 1～9 と比較例 1～9 の測定結果より、次のことが明らかである。

ゴム強化ポリスチレン系樹脂に対して、芳香族ホスフェート＜C-1＞とともに本発明のエポキシ変性フェノール系樹脂＜B-1＞を添加することにより、難燃性が向上し、かつ耐衝撃性、耐熱性、耐光性が良好な樹脂組成物が得られることがわかる（実施例 1～3、比較例 1～3）。

さらにポリエステル樹脂（PET、PET／PCT 共重合体または PBT）を配合した場合、より高度な難燃性が得られることがわかる。特に PET、PET／PCT 共重合体を用いた場合の最高ランクの難燃性が得られ、とりわけ PET／PCT 共重合体を用いた場合、より燃焼時間の短い高度な難燃性付与が可能になるとともに、耐衝撃性、耐熱性、耐光性が良好な樹脂組成物が得られることがわかる（実施例 4～9、比較例 4～9）。

従って、ポリエステル、エポキシ変性フェノール系樹脂および芳香族ホスフェートからなる樹脂組成物がゴム強化ポリスチレン系樹脂の難燃剤として作用していることがわかる。特にポリエステル樹脂として PET 樹脂あるいは PET／PCT 共重合体を使用した場合、特異的に高い難燃性を付与できる。

また、実施例 2、7 からわかるように、ゴム強化ポリスチレン系樹脂の一部をエポキシ基で変性したビニル系共重合体にするにより、難燃性の向上が可能となり、かつ耐衝撃性が大幅に向上する。さらに実施例 8 から、ゴム強化ポリスチレン系樹脂の一部をマレイミド基で変性したビニル系共重合体にするにより、耐熱性が向上するだけでなく、燃焼時間の短縮が可能となることがわかる。

一方、ゴム強化ポリスチレン系樹脂に芳香族ホスフェートを添加したのみでは難燃性は得られず（比較例 1、2）、各ポリエステル樹脂を配合した場合も同様に芳香族ホスフェートを添加したのみでは難燃性は得られない（比較例 4～8）。

また、エポキシ変性していないフェノール樹脂を使用した場合（比較例 3、9）、難燃性の向上は見られるものの、その効果は小さく、さらに耐光性が著しく低下することがわかる。

表 2

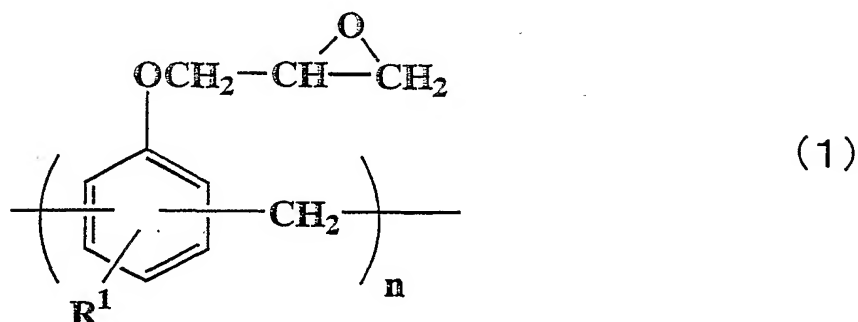
	熱可塑性樹脂				(B) IPMI変性 フェノール系樹脂		(C) 芳香族 ホスフェート		(D) ポリエステル 樹脂		難燃性 (1.6mm)	
					種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	判定	燃焼 時間 (秒)
	PC <E-1>	<A-1>	<A-2-1>	PA6 <E-2>								
実施例10	70	20	10		<B-1>	5	<C-1>	10	<D-2>	20	V-0	20
実施例11				100	<B-1>	5	<C-1>	10	<D-1>	20	V-0	37

ゴム強化ポリスチレン系以外の樹脂であるPC／ABSアロイ(実施例10)またはナイロン樹脂(実施例11)においても、ポリエステル樹脂、エポキシ変性フェノール系樹脂および芳香族ホスフェートを配合することにより、高度な難燃性付与が可能になることがわかる。

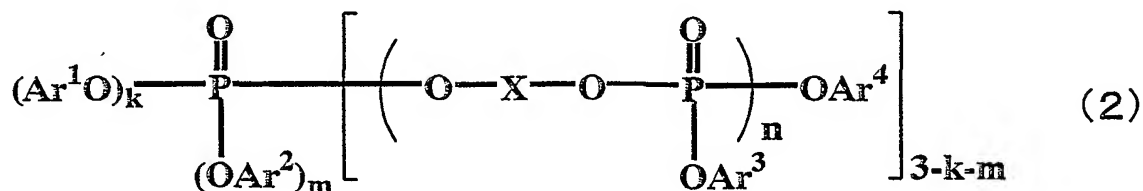
産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性樹脂組成物は難燃性だけでなく、機械特性、耐熱性、滞留安定性さらに成形加工性にも優れ、熔融成形可能であるため押出成形、射出成形、プレス成形などが可能であり、フィルム、管、ロッドや希望する任意の形状と大きさを持った成形品に成形し使用することができる。さらに難燃性を活かして電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類など種々の用途に用いることができる。

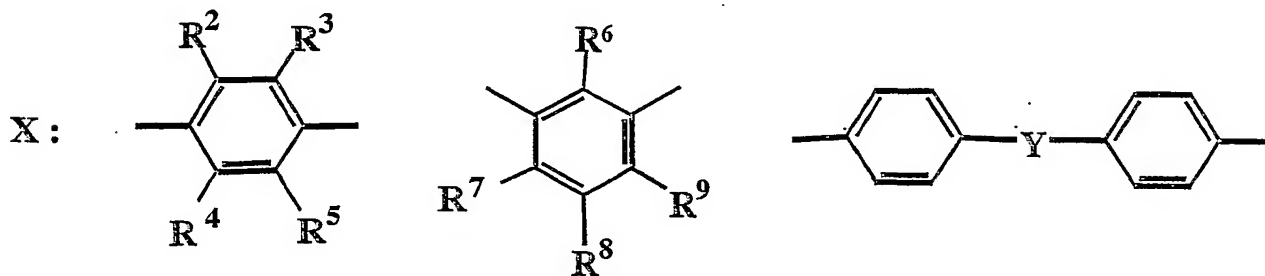
1. (A) ゴム強化ポリスチレン系樹脂 100 重量部に対して、(B) 下記一般式 (1) で表されるエポキシ基変性フェノール系樹脂 0.1 ~ 20 重量部、及び、(C) 下記一般式 (2) で表される芳香族ホスフェート 1 ~ 30 重量部を含有してなる難燃性樹脂組成物。



(上記式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。 n は 3 以上の整数であり、化合物は n の異なる化合物の混合物でもよい。)



(上記式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、 n は 0 以上の整数であり、異なる n の混合物でもよい。また k 、 m はそれぞれ 0 以上 2 以下の整数であり、かつ $(k+m)$ は 0 以上 2 以下の整数である。また、 X は、



のいずれかであり、ここで、 $R^2 \sim R^9$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、Yは直接結合、O、S、 SO_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 CH_2 、 $CHPh$ を表し、Phはフェニル基を表す。）

2. (A) ゴム強化ポリスチレン系樹脂100重量部に対して、(D) ポリエステル樹脂1～100重量部をさらに配合してなる請求の範囲第1項に記載の難燃性樹脂組成物。

3. (D) ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂および／またはポリエチレンテレフタレート単位を含有する共重合体である請求の範囲第2項に記載の難燃性樹脂組成物。

4. (D) ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート／ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体である請求の範囲第2項に記載の難燃性樹脂組成物。

5. (A) ゴム強化ポリスチレン系樹脂中にエポキシ基変性ビニル系共重合体を含有することを特徴とする請求の範囲第1～4項いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

6. (A) ゴム強化ポリスチレン系樹脂中にマレイミド基変性ビニル系共重合体を含有することを特徴とする請求の範囲第1～5項いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

7. 樹脂組成物中のゴム質重合体の含有量が5～25重量％であることを特徴とする請求の範囲第1～6項いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

8. 請求の範囲第1～7項いずれかに記載の難燃性樹脂組成物からなる成形品。

9. (D) ポリエステル樹脂、(B) 上記一般式(1)で表されるエポキシ変性フェノール系樹脂および(C) 上記一般式(2)で表される芳香族ホスフェートからなる難燃剤。

10. ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂および／またはポリエチレンテレフタレート単位を含有する共重合体である請求の範囲第9項に記載の難燃剤。

11. ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート／ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体である請求の範囲第9項に記載の難燃剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L51/04, C08K5/521, C08L85/02, C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L51/04, C08K5/521, C08L85/02, C08L67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 990679 A2 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 05 April, 2000 (05.04.00), Claims; Par. Nos. [0026], [0028], [0044], [0045] & JP 2000-103950 A Claims; Par. Nos. [0017], [0020], [0021], [0026]	1, 7, 8 1-11
Y	JP 2000-103973 A (Toray Industries, Inc.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims; Par. Nos. [0013], [0014], [0020], [0033] to [0036], [0040] (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 28 September, 2001 (28.09.01)

Date of mailing of the international search report
 09 October, 2001 (09.10.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L51/04, C08K5/521, C08L85/02, C08L67/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L51/04, C08K5/521, C08L85/02, C08L67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 990679 A2 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 5. 4月. 2000 (05. 04. 00) 特許請求の範囲、段落0026、段落0028、段落0044、段落0045	1, 7, 8
Y	特許請求の範囲、段落0026、段落0028、段落0044、段落0045 & JP 2000-103950 A、特許請求の範囲、段落0017、段落0020、段落0021、段落0026	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 09. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興



4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-103973 A (東レ株式会社) 11. 4月. 2000 (11. 04. 00) 特許請求の範囲、段落0013、段落0014、段落0020、段 落0033-段落0036、段落0040 ファミリーなし	1-11